



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 42 533 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 42 533.2
㉑ Anmeldetag: 15. 11. 95
㉒ Offenlegungstag: 22. 5. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 J 5/02
C 08 J 3/215
C 08 L 1/02
C 08 K 3/04
B 29 C 41/12
H 01 C 13/00
G 01 D 5/12
// C08L 79/06,33/20,
29/04,C08K 5/357,
C08J 3/11,3/05

DE 195 42 533 A 1

㉔ Anmelder:
Thüringisches Institut für Textil- und
Kunststoff-Forschung e.V., 07407 Rudolstadt, DE

㉕ Vertreter:
Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773
Hennef

㉖ Erfinder:
Vorbach, Dieter, 07407 Rudolstadt, DE; Taeger,
Eberhard, Dr., 07407 Weißbach, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Verfahren zur Herstellung von Sensormaterial

㉘ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochempfindlichen Sensormaterialien, deren Funktionsfähigkeit auf einer extremen Änderung des elektrischen Widerstandes bei geringen Formänderungen des Sensormaterials beruht. Die Formänderung können sowohl durch Quellung des Materials infolge des Eindringens von Flüssigkeiten oder Gasen, durch mechanische Deformation oder durch thermische Einwirkung hervorgerufen werden. Dieses Sensormaterial kann nach den üblichen Verfahren der Herstellung polymerer Formkörper hergestellt werden. Ausgangspunkt für die erfindungsgemäße Herstellung der hochempfindlichen Sensormaterialien ist eine Lösung von fadenbildenden organischen Polymeren mit einem auf das Lösungsmittel bezogenen Polymeranteil von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% und einem Anteil der pulverförmigen leitfähigen Zuschlagstoffe von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 500 Gew.-% bezogen auf das organische Polymere, wobei die Zuschlagstoffe in ihrem prozentualen Anteil so bemessen sind, daß die Perkolationsschwelle im fertigen Sensormaterial erreicht wird. Als Lösungsmittel können N-Oxide wie z. B. N-Methylmorpholin-N-oxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder Nitromethan benutzt werden. Als pulverförmige leitfähige Zusatzstoffe sind z. B. Kohlenstoff in Form von Ruß, Graphit bzw. Metallpulver einsetzbar.

DE 195 42 533 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 97 702 021/60

6/28

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sensormaterial, dessen elektrischer Widerstand hochempfindlich auf Änderungen der Materialform anspricht. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieses Materials für Sensoren.

Es ist bekannt, daß Sensoren für Flüssigkeiten nach dem Prinzip der elektrischen Leitfähigkeitsbestimmung oder nach dem Prinzip der elektrischen Dämpfungsmeßung in einem elektrischen Wechselfeld arbeiten. Änderung mechanischer Größen können z. B. über Dehnungsmeßstreifen erfaßt werden. Ein wesentlicher Nachteil dieser Sensoren ist der damit verbundene erhebliche meßtechnische Aufwand und ihre relativ geringe Empfindlichkeit.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Sensormaterial zu schaffen, dessen elektrischer Widerstand sehr empfindlich auf Änderungen der Materialform anspricht und das zur Feststellung und Meßung verschiedener, mit Formveränderungen des Materials einhergehender Einflußgrößen eingesetzt werden kann. Ferner soll der meßtechnische Aufwand beim Einsatz der aus dem neuen Material gebildeten Sensoren verringert werden. Außerdem sollen die aus dem Material gebildeten Sensoren möglichst kompakt sein. Weitere Vorteile ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine physikalische Lösung eines organischen Polymeren in einem Lösungsmittel herstellt, die 2 bis 25 Gew.-% des Polymeren gelöst und einen in dem Sensormaterial die Perkolationsschwelle erreichenden Gewichtsanteil wenigstens eines pulverförmigen, elektrisch leitfähigen Zusatzstoffes dispergiert enthält, und die Lösung nach Verformung durch Entfernung des Lösungsmittels in das Sensormaterial überführt.

Bei der Untersuchung des elektrischen Widerstandes der so hergestellten Formkörper, wie z. B. von Drähten, Fäden und Folien, in Abhängigkeit von der Einwirkung unterschiedlicher Flüssigkeiten wurde überraschenderweise gefunden, daß bei bestimmten quellend wirkenden Flüssigkeiten ein starker Anstieg des elektrischen Widerstandes zu verzeichnen war, wenn der Formkörper mit diesen Flüssigkeiten kontaktiert wurde. Ferner wurde eine starke Änderung des elektrischen Widerstandes beobachtet, wenn das Material mechanisch verformt oder erwärmt wurde. Voraussetzung ist allerdings, daß der Gehalt des Zusatzstoffes in dem festen Sensormaterial in einem bestimmten engen Bereich, der sogenannten Perkolationsschwelle, liegt. Zu diesem Bereich steigt die elektrische Leitfähigkeit des Materials in Abhängigkeit von dem Gehalt des elektrisch leitfähigen Zusatzstoffes steil an, während vor und hinter diesem Bereich die Leitfähigkeitsänderungen mit der Änderung des Gehalts des Zusatzstoffes nur gering sind. Es ist daher wesentlich, daß der Anteil des Zusatzstoffes im Sensormaterial so gewählt wird, daß die Perkolationsschwelle zwar erreicht, aber nicht wesentlich überschritten wird. Der der Perkolationsschwelle entsprechende Anteil des Zusatzstoffes im Sensormaterial hängt von verschiedenen Faktoren, wie z. B. Größe, Form und spezifische Leitfähigkeit der Zusatzstoffteilchen, ab und kann für ein bestimmtes Polymer/Zusatzstoff-Paar in einer Versuchsreihe mit verschiedenen Zusatzstoffanteilen empirisch festgestellt werden. Der für die Perkolationsschwelle erforderliche Anteil des Zusatzstoffes

kann daher in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen kann die zu verformende Lösung einen Zusatzstoffanteil in dem Bereich von 5 bis 500 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 250 Gew.-%, bezogen auf das Polymere haben. Die Lösung mit dem geeigneten Anteil an elektrisch leitfähigen Zusatzstoffen wird dann in die Form gebracht, die das Sensormaterial haben soll, etwa die Form von Drähten, Stäben, Fäden oder Folien. Anschließend wird durch die Entfernung des Lösungsmittels aus der Lösung, z. B. durch Kontaktierung mit einem Nichtlösungsmittel oder Verdampfung des Lösungsmittels, das feste Polymere zurückgebildet, wobei der Zusatzstoff nunmehr in gleichmäßiger Verteilung in dem festen Polymeren vorliegt.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Polymere Polysaccharide ein, wobei Cellulose besonders bevorzugt wird. Darüber hinaus können aber auch synthetische Polymere eingesetzt werden, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen. Geeignete Beispiele sind Polyoxadiazol, Polyacrylnitril und Polyvinylalkohol.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Lösungsmittel ein Amin-N-oxid ein. Besonders bevorzugt wird das Monohydrat des N-Methylmorpholin-N-oxids (NMMO—MH), das sich insbesondere als Lösungsmittel für Cellulose eignet. Geeignete andere Lösungsmittel für andere Polymere sind z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Nitromethan. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Vorzugsweise setzt man als Zusatzstoffe metallische oder nichtmetallische Stoffe oder Mischungen daraus mit Korngrößen in dem Bereich von 1 nm bis 100 µm, vorzugsweise 0,01 µm bis 10 µm, ein. Geeignete metallische Zusatzstoffe sind Metallpulver. Ein nichtmetallischer Zusatzstoff ist z. B. Kohlenstoff in Form von Ruß oder Graphit. Die Teilchenform der leitfähigen Zusatzstoffe kann kugelförmig rund, länglich oder plättchenförmig sein.

Die Verformung der Lösung kann vorzugsweise durch Trocken-Naßextrusion oder auch durch Gießen erfolgen. Bei der Trocken-Naßextrusion wird die Lösung durch Düsen mit runden oder profilierten Düsenlochanordnungen, Hohl Düsen oder Schlitzdüsen verformt und im allgemeinen in einer kurzen Luftstrecke einer bevorzugten Länge von 1 bis 50 mm, insbesondere von 2 bis 20 mm, verformt. Dabei ermöglicht die Luftstrecke in überraschender Weise auch bei den erfindungsgemäßen sehr hohen Füllgraden der Polymerlösung mit pulverförmigen leitfähigen Zuschlagstoffen eine sehr hohe Verformungssicherheit ohne Düsenlochverstopfungen. Vorzugsweise bringt man den durch Trocken-Naßextrusion erhaltenen Lösungsformkörper mit einem Nichtlösungsmittel in Berührung, entzieht dem Formkörper dadurch das Lösungsmittel und trocknet ihn danach. Auf diese Weise wird in dem Fällbad ein mechanisch stabiler Formkörper gebildet, der für den technischen Einsatz als Sensormaterial die entscheidende Voraussetzung ist. Das Lösungsmittel geht bei der Fällung in das Fällbad über und kann nach Aufarbeitung erneut verwendet werden. Als Fällbadmittel empfehlen sich mit dem Lösungsmittel mischbare Nichtlösungsmittel für das Polymere, wie Wasser und Alkohole bei dem Lösungsmittel NMMO—MH. Die Formkörper können an Luft bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen unterhalb der Schädigungsgrenze des Polymeren getrocknet werden.

Die Dispersionsbildung kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Bei einer Ausführungsform dispergiert man den Zusatzstoff in der zuvor gebildeten Polymerlösung. Bei einer anderen Ausführungsform suspendiert man das Polymere, wie z. B. Cellulose, und den Zusatzstoff in einer Mischung aus Lösungsmittel (NMMO—MH) und Nichtlösungsmittel (H_2O) und löst dann das Polymere durch Abdampfen des Nichtlösungsmittel.

Generell läßt sich sagen, daß man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Polymerlösung einsetzen kann, die durch gute Löslichkeit des Polymeren gekennzeichnet ist und bei Berührung mit einem Nichtlösungsmittel für das Polymere momentan ohne Durchlaufen eines mechanisch instabilen Gelzustandes das feste, mechanisch stabile Polymere zurückbildet. Auf diese Weise wird die gleichmäßige Dispersion des Zusatzstoffes bei der Rückbildung des festen Polymeren beibehalten, was Voraussetzung für ein empfindliches Sensormaterial ist.

Die Erfindung ist in weiterer Ausgestaltung gerichtet auf die Verwendung der in der vorstehenden Art und Weise hergestellten Sensormaterialien in Form von Filamenten oder Folien, die auf einen Träger aufgebracht sind und deren Enden mit elektrisch leitenden Kontakten versehen sind, als Feuchtigkeits-, Spannungs- oder Temperatursensor. Die erfindungsgemäßen Sensoren sprechen jedoch nicht nur aufwäßrige Feuchtigkeit an, sondern auf alle quellend wirkenden Flüssigkeiten, d. h. neben Wasser auch z. B. auf Alkohole, Glyzerin, Glykol und Ester. Auch Gase können Widerstandsänderungen bewirken, wenn sie in das Sensormaterial eindringen können und damit eine Formänderung des Materials verbunden ist.

Zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Herstellung der Sensormaterialien an den folgenden Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Einer 10-gew.-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird pulveriger feinverteilter Kohlenstoff mit einer Korngröße von kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$, in einem Gewichtsanteil von 120 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseanteil, zugesetzt. Diese Spinnlösung wird bei einer Temperatur von ca. 105°C durch eine Spindüse mit 80 Bohrungen zu einem 80 kapillari- gen Cellulosefaden, der im getrockneten Zustand einen Einzelfilamentdurchmesser von $20\text{ }\mu\text{m}$ besitzt, versponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug $17,5\text{ m/min}$. Die Düse hatte einen Abstand zum wäßrigen Fällbad von 20 mm . Der aus der Düse aus tretende Faden wurde nach der Luftstrecke durch ein Wasserbad von 6 m Länge geführt und anschließend auf einer Spule aufgewickelt. Die Trocknung des Fadens erfolgte bei 60°C . Die so hergestellten Filamente hatten im trockenen Zustand einen spezifischen Widerstand von $\rho = 0,03\text{ }\Omega\text{cm}$. Bei der Benetzung mit Wasser erhöhte sich der spezifische Widerstand, je nach Wasseranteil in den Filamenten, bis auf maximal $1,3\text{ }\Omega\text{cm}$. Die Widerstandszunahme beträgt maximal etwa das 40-fache.

Beispiel 2

Einer 8-gew.-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Ruß in einem Gewichtsanteil von 80 Gew.-%, bezogen auf Cellulose, zugesetzt. Diese Spinnlösung wird bei einer Temperatur von ca. 95°C durch eine Schlitzdüse zu einer Folie, die im getrockneten Zustand eine Dicke von $50\text{ }\mu\text{m}$ besitzt,

verformt. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 15 m/min . Die Düse hatte einen Abstand zum wäßrigen Fällbad von 10 mm . Die aus der Düse aus tretende Folie wurde nach der Luftstrecke durch ein Wasserbad von 6 m Länge geführt und anschließend aufgewickelt. Die Trocknung der Folie erfolgte bei 60°C . Die so hergestellten Folien hatten im trockenen Zustand einen spezifischen Widerstand von $0,14\text{ }\Omega\text{cm}$. Bei der Benetzung mit Wasser erhöhte sich der spezifische Widerstand, in Abhängigkeit vom Wassergehalt, bis maximal $44\text{ }\Omega\text{cm}$. Das entspricht einer maximalen Widerstandserhöhung um das 314-fache.

Beispiel 3

Ein Sensor gemäß Beispiel 2 wurde mit Ethanol benetzt. Der spezifische Widerstand erhöhte sich in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt von $0,14\text{ }\Omega\text{cm}$ auf maximal $0,46\text{ }\Omega\text{cm}$. Das ist eine Erhöhung des Widerstandes um das 3,3-fache.

Beispiel 4

Ein Sensor gemäß Beispiel 1 wurde einer mechanischen Zugspannung bis zu $2,5\text{ kN/cm}^2$ ausgesetzt. Der spezifische Widerstand erhöhte sich in Abhängigkeit von der Zugspannung von $0,03\text{ }\Omega\text{cm}$ auf $0,035\text{ }\Omega\text{cm}$.

Beispiel 5

Eine Folie nach Beispiel 2 wurde einer mechanischen Druckbelastung bis 5 kN/cm^2 ausgesetzt. Der spezifische Widerstand verringerte sich in Abhängigkeit von der Druckbelastung von $0,14\text{ }\Omega\text{cm}$ auf $0,11\text{ }\Omega\text{cm}$. Diese Widerstandsänderung entspricht einer hohen Druckempfindlichkeit bei dem Einsatz dieser Folie als Drucksensor.

Beispiel 6

Ein Sensor nach Beispiel 2, der aus einer 5 mm breiten und 50 mm langen Folie bestand, wurde so mit einer Lichtquelle bestrahlt, daß sich die Folientemperatur von 18°C auf 28°C erhöhte. Der spezifische Widerstand betrug vor der Erwärmung $0,14\text{ }\Omega\text{cm}$ und nach der Erwärmung $0,135\text{ }\Omega\text{cm}$.

Beispiel 7

Zum Aufbau eines Feuchtesensors wurde ein polyfiler Faden mit einer Länge von 10 cm , der entsprechend Beispiel 1 hergestellt wurde, auf einen Keramikzylinder von 5 mm Durchmesser aufgewickelt. Die beiden Enden wurden wegen des besseren elektrischen Kontaktes mit Leitsilber belegt. Der elektrische Widerstand zwischen den beiden Enden betrug im trockenen Zustand $1,55\text{ k}\Omega$. Im nassen Zustand betrug der Widerstand $62,2\text{ k}\Omega$. Dieser Feuchtesensor wurde in dem Zweig einer elektrischen Brückenschaltung angeordnet und konnte in Verbindung mit einer Verstärkeranordnung zur Füllstandsüberwachung in einem Behälter eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sensormaterial, dessen elektrischer Widerstand hochempfindlich auf Änderungen der Materialform anspricht, dadurch gekennzeichnet, daß man

eine physikalische Lösung eines organischen Polymeren in einem Lösungsmittel herstellt, die 2 bis 25 Gew.-% des Polymeren gelöst und einen in dem Sensormaterial die Perkolationschwelle erreichenden Gewichtsanteil wenigstens eines pulverförmigen, elektrisch leitfähigen Zusatzstoffes dispergiert enthält, und die Lösung nach Verformung durch Entfernung des Lösungsmittels in das Sensormaterial überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung mit einem Zusatzstoffanteil in dem Bereich von 5 bis 500 Gew.-%, bezogen auf Polymere, herstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polysaccharide als Polymere einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulose als Polymeres einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin-N-oxid als Lösungsmittel einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Monohydrat des N-Methylmorpholin-N-oxids (NNMO—MH) als Lösungsmittel einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zusatzstoffe metallische oder nichtmetallische Stoffe oder Mischungen daraus mit Korngrößen in den Bereichen von 1 nm bis 100 µm einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung durch Trocken-Naßextrusion oder Gießen verformt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den durch Trocken-Naßextrusion erhaltenen Lösungsformkörper mit einem Nichtlösungsmittel in Berührung bringt, dadurch das Lösungsmittel dem Formkörper entzieht und ihn danach trocknet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zusatzstoff in der vorgefertigten Lösung dispergiert.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymere und den Zusatzstoff in einer Mischung aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel für das Polymere suspendiert und durch Abdampfen des Nichtlösungsmittels das Polymere löst.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymerlösung einsetzt, die durch gute Löslichkeit des Polymeren gekennzeichnet ist und bei Berührung mit einem Nichtlösungsmittel für das Polymere momentan ohne Durchlaufen eines mechanisch instabilen Gelzustandes das feste, mechanisch stabile Polymere zurückbildet.

13. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Sensormaterials in Form von Filamenten oder Folien, die auf einen Träger aufgebracht sind und deren Enden mit elektrisch leitenden Kontakten versehen sind, als Feuchtigkeits-, Spannungs- oder Temperatursensor.